

DERWENT-ACC-NO: 1980-22839C

DERWENT-WEEK: 200391

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Bleaching of kraft pulp of broad-leaved tree - using specified interphase transfer catalyst in alkali extraction step

PATENT-ASSIGNEE: TOYO PULP CO LTD[TOYE]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0094871 (August 3, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 55022067 A	February 16, 1980	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): D21C009/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55022067A

BASIC-ABSTRACT:

In an alkali-extraction step in bleaching of kraft pulp, using hypochloric acid, chlorine dioxide and/or hydrogen peroxide, there is used an interphase transfer catalyst. The interphase-transfer catalyst is a cationic surfactant and may accelerate reaction by transferring two phases, liquid phase and solid phase to carry active anion and includes tetra amyl ammonium chloride, hexadecyl tributyl ammonium chloride and hexacycl tributyl phosphonium bromide.

TITLE-TERMS: BLEACH KRAFT PULP BROAD LEAF TREE SPECIFIED INTERPHASE TRANSFER CATALYST ALKALI EXTRACT STEP

DERWENT-CLASS: E19 E36 F09

CPI-CODES: E05-G03A; E10-A22; E31-C; E31-E; F05-A02B; N05-D; N05-E;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A111 A940 C800 C730 C101 C108 C100 C408 C300 C803
C807 C805 C804 C801 C550 C017 Q324 M782 Q507 R023
R024 M411 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

K0 M283 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M270
M250 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 B720 B814
B831 B415 B743 B744 L730 L750 L721 L722 H181 M620
M510 Q324 M520 M530 M540 Q421 Q602 Q616 M782 R023
R024 M411 M902

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A111 A940 A990 C000 C017 C100 C101 C108 C300 C408

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—22067

⑩ Int. Cl.³
D 21 C 9/10

識別記号

厅内整理番号
7921—4L

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 広葉樹未晒クラフトバルプの漂白法

福岡市東区宮松2丁目21番27号

⑮ 発明者 近藤民雄

福岡市博多区下月隈月隈団地16

8Cの27

⑯ 特願 昭53—94871

⑰ 出願 昭53(1978)8月3日

⑱ 発明者 住本昌之 東洋バルプ株式会社
福岡市東区美和台3丁目11番7 東京都千代田区丸ノ内1丁目8

号 番2号

⑲ 発明者 橋燐郎

⑳ 代理人 弁理士 尾股行雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

広葉樹未晒クラフトバルプの漂白法

2. 特許請求の範囲

1. クラフトバルプの漂白工程におけるアルカリ抽出工程、次亜塩素酸塩処理工程、二酸化塩素処理工程並びに過酸化水素処理工程のいずれか単独または複数の処理工程において、相間移動触媒を使用することを特徴とする広葉樹未晒クラフトバルプの漂白法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、広葉樹未晒クラフトバルプの漂白において、相間移動触媒を使用することに関するものであり、更に詳細に述べれば、本発明は特に熱帯産広葉樹クラフトバルプの漂白工程におけるアルカリ抽出工程、次亜塩素酸塩処理工程、二酸化塩素処理工程並びに過酸化水素処理工程のいずれか単独または複数の処理工程において、相間移動触媒を使用することによつて熱帯産広葉樹クラフトバルプの樹脂障害を解消せしめる方法に関するものである。

木材バルプの生産技術は、豊富な針葉樹資源を有する北欧、北米に始まり発展してきたものであり、我が国においても、従来は針葉樹材を中心とした木材バルプの生産が行われてきた。ところが、針葉樹資源に恵まれない我が国の特殊事情として、国内の広葉樹材を使用せざるを得なくなり、更に近年ではいわゆる南方産の熱帯材もバルプ原料として大層に用いられていることは周知の事実である。

しかしながら、使用する木材の樹種の変化、とりわけ熱帯産広葉樹材を用いた場合には、バルプ漂白工程において、今まで経験したことのない樹脂障害と呼ばれる主として木材成分に由来するトラブルが発生した。即ち、特に南方産の熱帯材から得られたクラフトバルプ中には、有機溶媒に可溶並びに難溶の樹脂成分が多量に含まれており、これが製品バルブシート上に有色の斑点となつて現われ、いわゆる樹脂障害の原因となる。特に有機溶媒に難溶の樹脂成分が

もたらす着色斑点物による樹脂障害と、有機溶媒に可溶の樹脂成分がもたらす製品バルブシートの色戻りについては、その決定的な解決法がまだ見つかっていないのが現状である。

一般に広葉樹は針葉樹と比較してその種類も多く、広く世界中に分布している。しかも、クラフトバルブとしての利用は、そのほとんどが漂白して使用されるため、より多くの広葉樹材をバルブ原料として利用するためには、かかる樹脂障害を解決することが必須の条件となる。

本発明者らは、かかる熱帯産広葉樹材を原料としたクラフトバルブの漂白工程を通して現われる樹脂障害の原因並びにその解消手段について鋭意研究を進めてきた結果、斑点形成の原因物質が樹脂中のフェノール系成分であり、これらが疎水性の中性樹脂に包み込まれて水溶性薬剤の攻撃から保護されること、従つて、未晒クラフトバルブの漂白工程におけるアルカリ抽出工程、次亜塩素酸塩処理工程、二酸化塩素処理工程並びに過酸化水素処理工程のいずれか单独

または複数の処理工程において、相間移動触媒を使用する方法によって、前記した樹脂障害を解決できることを見出した。

即ち、有機溶媒に難溶の樹脂成分がもたらす着色斑点物は、元来木材中に存在する複数のフェノール性樹脂成分がその原因物質であり、木材中に存在する飽和炭化水素、飽和アルコール及びターシットステロールなどの酸またはアルカリの何れでも容易に溶出しない中性物質に包み込まれた形で存在すると考えられる。従つて、このフェノール性樹脂成分は、前記中性物質に包み込まれた形でクラフト蒸解並びに漂白工程において一種の保護作用を受けながら、縮合並びに塩素付加反応と酸化反応を重ねて巨大化し、最終的に有機溶媒に難溶性の着色斑点状物質となり、製品バルブシート上に現われるのである。

それ故、かかるフェノール性樹脂成分に由来する着色斑点物質の出現を防ぐには、中性物質中に取込まれているフェノール性樹脂成分に、アルカリ、次亜塩素酸塩、二酸化塩素、過酸化

水素などの漂白薬品を直接接触させて樹脂成分の分解を行う必要があるが、本発明者らは、広葉樹クラフトバルブの漂白時に相間移動触媒を添加することにより、フェノール性樹脂成分が漂白薬品により容易に分解されることを見出した。

即ち、一般に相間移動触媒とは、テトラアミルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリプチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリプチルfosfoniumプロマイドなどを指し、一種のカチオン性界面活性剤であるが、液相と固相の二相間を移動して活性アニオンを運ぶことにより、反応を促進する触媒として知られているものである。漂白反応時において相間移動触媒を添加することにより、漂白薬品を中性物質に包み込まれているフェノール性樹脂成分に直接接触させることができとなり、樹脂成分が破壊されるものと考えられる。

広葉樹クラフトバルブの漂白工程に用いられる相間移動触媒の添加量は、対バルブ1%ない

し200 ppm でその効果を發揮するが、反応時の条件は夫々の漂白工程において常用される温度、時間を選択すればよい。

例えば、多段漂白工程の前段並びに半晒バルブを製造する際の次亜塩素酸塩処理工程においては、バルブ濃度4%、反応温度26°C、反応時間30分、薬品添加量対バルブ1%の条件において、相間移動触媒としてヘキサデシルトリプチルfosfoniumプロマイドを用いた場合には、10 ppm 並びに200 ppm の添加量で、有色斑点は夫々60%，100% 消滅した。

また本発明者らは、相間移動触媒を漂白工程において使用することによつて、漂白バルブの色戻りをも改善できることを見出した。即ち、有機溶媒に可溶な樹脂成分がもたらす漂白バルブシートの色戻りは、かかる樹脂成分に漂白工程の塩素処理の際に取込まれた塩素が、そのまま製品バルブシート中に残存し、その後徐々に塩化水素の形で放出されることに原因すると考えられる。従つて、漂白工程におけるアルカリ

抽出工程、次亜塩素酸塩処理工程、二酸化塩素処理工程並びに過酸化水素処理工程のいずれか単独または複数の処理工程において、相間移動触媒を使用することによって前記樹脂成分中に取込まれた塩素と樹脂成分との結合を破壊し、漂白工程において除去せしめることによつて漂白パルプの色戻りを改善することができる。

色戻り防止のために用いられる相間移動触媒の使用は、前記した有色斑点を除去する際と同様であり、例えばセブタバヤ材未晒クラフトパルプの5段漂白時において、オ1アルカリ抽出段並びにオ2アルカリ抽出段に、夫々対パルプ100 ppm のヘキサデシルトリプチルfosfオニウムプロマイドを添加することによつて、色戻りの改善率は40%に達している。

以下実施例をあげて、本発明の作用効果を説明する。

実施例1.

絶乾重量として400gのセブタバヤチップを4L容のオートクレーブに封入し、酸化ソーダ

として対チップ20%の活性アルカリに相当するクラフト薬液を添加し、液比5、最高温度170°C、最高温度迄の到達時間90分、最高温度保持時間90分の条件下で蒸解した。尚クラフト薬液の組成は、酸化ソーダとして、苛性ソーダ30g/l、硫化ソーダ10g/l、硫化度2.5%であつた。蒸解後、得られたパルプは水洗し、8カットのフラットスクリーンで精選した。この際得られた精選パルプの収率は44.3%、スクリーン粗収率は0.1%、カッパー価は18.8であつた。

こうして得られたセブタバヤ未晒クラフトパルプ5gに、次亜塩素酸ソーダ溶液を、次亜塩素酸塩として対パルプ0.4%，0.7%，1.0%，パルプ濃度として4%となる様に添加し、続いてそれぞれに、対パルプ0, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 300 ppm の8水準のテトラアミルアンモニウムクロライドを添加し混合した後、25°Cで30分間反応を行わせた。次に水洗後、パルプ濃度10%、温度60°C、時間30分、対

パルプ二酸化塩素添加率2%の条件で二酸化塩素漂白じ、漂白後、水洗して、0.25gのパルプから直径1.4cmの円形シートを手抄きにより作製した。作製したシートの黄色斑点面積を測定して、未晒パルプシートの黄色斑点面積に対するそれぞれの斑点面積減少率を計算した。結果はオ1表に示す通りであつた。

実施例2.

実施例1と同じ方法で、テトラアミルアンモニウムクロライドの代りに、ヘキサデシルトリプチルアンモニウムクロライドを添加して、黄色斑点面積減少率を測定した。結果はオ2表に示す通りであつた。

実施例3.

実施例1と同じ方法で、テトラアミルアンモニウムクロライドの代りに、ヘキサデシルトリプチルfosfオニウムプロマイドを添加して、黄色斑点面積減少率を測定した。結果はオ3表に示す通りであつた。

実施例4.

実施例1で調製したセブタバヤ未晒クラフトパルプ10gをE₁CED, CE₁D₁, CED₁E₂D₂, CE₂D₁E₂D₂のシーケンスで、アルカリ前処理段またはアルカリ抽出段に相間移動触媒を添加して漂白した。ここでCは塩素化処理、Eはアルカリ抽出処理（但しCに先行するEはアルカリ前処理）、Dは二酸化塩素処理を意味し、同一処理段を2回繰返す場合には、例えばE₁, E₂或いはD₁, D₂の様に数字を付して、1段目と2段目を区別した。またE₁, E₂とは、E₁, E₂に相間移動触媒を添加したことを意味する（以下同様）。各処理段の間では、パルプは水洗した（以下同様）。

それぞれの処理段での漂白条件は、次の通りであつた。

件は次に示す通りで、その他の漂白条件は実施例4に準じた。

処理段 条件	C	E ₁	D ₁	E ₂	D ₂	E _{P1}	E _{P2}
バルブ濃度(%)	4	10	10	10	10	10	10
薬品添加率(%)	4	2	1.5	1	0.5	2	1
温度(℃)	25	60	60	60	60	50, 60, 70	50, 60, 70
時間(hr)	2	1	3	1	3	1	1
触媒添加量(ppm)	—	—	—	—	—	0.50, 100, 200	0.50, 100, 200

アルカリ前処理段E_{P1}の条件はE_{P2}に同じ。

漂白後、実施例1に準じて円形シートを作製して黄色斑点面積減少率を測定した。結果は表4に示す通りであつた。

実施例5

実施例1で調製したセブタバヤ未晒クラフトバルブ10gをP, D, CED₁P₁D₂, CED₁P₁D₂のシーケンスで、過酸化水素処理段または過酸化水素処理段とアルカリ抽出段に相間移動触媒を添加して漂白した。ここでPは過酸化水素漂白を意味し、P₁は過酸化水素漂白段に相間移動触媒を添加したことを意味する(以下同様)。P漂白段及びP₁DシーケンスにおけるD漂白段の条

処理段 条件	P			D
バルブ濃度(%)		15		10
時間(hr)		2		3
相間移動触媒添加量(ppm)		0, 50, 100, 200		—
薬品添加率(%)	0.1	0.3	0.7	2
温度(℃)	80	60, 70, 80	60, 70, 80	60
安定剤 Na ₂ S ₂ O ₃ (40Be)	0.2	2	2	—
添加率(%) MgSO ₄	0.005	0.05	0.05	—
pH		11		—

漂白後、実施例1に準じて円形シートを作製して、黄色斑点面積減少率を測定した。結果は表5に示す通りであつた。

実施例6

実施例1で調製したセブタバヤ未晒クラフトバルブ5gを、テトラアミルアンモニウムクロライドを添加して、実施例4のCの条件に準じて塩素化処理した後、実施例1に準じて円形シートを作製して黄色斑点面積減少率を測定した。

その結果、黄色斑点面積減少率は、テトラアミルアンモニウムクロライド添加率0を0%とすると、50ppm, 100ppm, 200ppmの添加で、夫々6%, 7%, 9%であつた。

実施例7

実施例1で調製したセブタバヤ未晒クラフトバルブ5gをヘキサデシルトリプチルアンモニウムクロライドを添加して二酸化塩素漂白した後、実施例1に準じて円形シートを作製して黄色斑点面積減少率を測定した。尚二酸化塩素漂白の条件は、温度以外は実施例4のD₁漂白段の条件に準じた。その結果、黄色斑点面積減少率はヘキサデシルトリプチルアンモニウムクロライド添加率0を0%とすると、漂白温度60℃では、50ppm, 100ppm, 200ppmの添加で、夫々15%, 26%, 40%であり、漂白温度70℃では、50ppm, 100ppm, 200ppmの添加で、夫々18%, 30%, 44%であり、漂白温度80℃では、50ppm, 100ppm, 200ppmの添加で、夫々20%, 33%, 48%であつた。

実施例8

実施例1に準じて、ドリアン、セブタ、アツサムのチップをクラフト蒸解し、得られた未晒クラフトバルブ並びに実施例1のセブタバヤ未晒クラフトバルブを、それぞれ20g使って、一方はE₁段並びにE₂段にヘキサデシルトリプチルフォスフォニウムプロマイドを100ppm添加してCED₁P₁E₂D₂シーケンスで漂白し、他方はヘキサデシルトリプチルフォスフォニウムプロマイドを添加せずCED₁E₂D₂シーケンスで漂白した。漂白条件は実施例4に準じた。漂白後、漂白バルブ4gから直径4cmの円形シートを作製しJIS法により白色度を測定した。次にシートを105℃で24時間加熱処理した後、同様に白色度を測定して、加熱処理前後の白色度から色戻り値を求めた。結果は表6に示す通りであつた。

オ 1 表

次亜塩素酸 塩添加率%	テトラアミルアンモニウムクロライド添加量 ppm							
	0	10	25	50	100	150	200	300
0.4	11	40	46	58	65	72	78	86
0.7	15	49	58	70	78	85	92	96
1.0	20	59	71	83	91	97	98	99

オ 2 表

次亜塩素酸 塩添加率%	ヘキサデシルトリプチルアンモニウムクロライド添加量 ppm							
	0	10	25	50	100	150	200	300
0.4	11	40	54	63	69	75	80	87
0.7	15	45	62	72	78	85	92	96
1.0	20	59	70	82	90	98	99	99.5

オ 3 表

次亜塩素酸 塩添加率%	ヘキサデシルトリプチルfosfoniumプロマイド添加量 ppm							
	0	10	25	50	100	150	200	300
0.4	11	45	52	60	68	75	80	88
0.7	15	52	62	72	80	87	92	97
1.0	20	60	73	86	94	98	100	100

オ 4 表

相間移動触媒 種類と添加量 ppm	CE _p D シーケンス		E _p CED シーケンス	
	E _p 60°C	E _p 60°C	E _p 60°C	E _p 60°C
テトラアミルアンモニウムクロライド 0	0	0	12	11
100	7	5	25	22
200	10	7	32	28
ヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロライド 0	0	0	13	14
50	8	11	26	28
100	13	16	34	37
200	20	25	47	52
ヘキサデシルトリブチルチルアンモニウムクロライド 0	0	0	15	16
50	13	16	30	33
100	19	22	42	44
200	28	35	56	60
相間移動触媒	CE _p D, E _p D _t シーケンス	CE _p D, E _p , D _t シーケンス	E _p 60°C	E _p 70°C
種類と添加量 ppm	E _p , E _p 60°C	E _p 60°C	E _p 60°C	E _p 70°C
テトラアミルアンモニウムクロライド 0		8	7	
100		16	14	
200		26	23	
ヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロライド 0		42	39	
50		11	13	
100		19	22	
200		30	35	
ヘキサデシルトリブチルチルアンモニウムクロライド 0		46	50	
50		13	16	
100		18	21	
200		56	62	

オ 5 表

相間移動触媒 種類と添加量 ppm	P _p D シーケンス			CED _p P _p D _t シーケンス			CE _p D _t P _p D _t シーケンス	
	P 0.7 %			P 0.3 %			P 0.1 %	
	P _p 60°C	P _p 70°C	P _p 80°C	P _p 60°C	P _p 70°C	P _p 80°C	P _p 60°C	P _p 80°C
テトラアミルアンモニウムクロライド 0	22			50				
50	48			73				
100	56			80				
200	67			84				
ヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロライド 0	27			58				
50	53			77				
100	62			84				
200	72			89				
ヘキサデシルトリブチルfosfoniumプロマイド 0	35	37	39	63	66	68	35	39
50	57	59	60	82	83	85	79	87
100	69	70	72	88	90	91	90	94
200	76	78	79	93	94	95	94	97

オ 6 表

樹種	触媒無添加		触媒添加		色戻り 改善率 %		
	白色度		白色度	色戻り 度			
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後			
セブタ	84.4	78.6	1.47	84.4	80.3	0.97	34.0
セババヤ	85.5	79.4	1.43	86.2	82.1	0.85	40.6
ドリアン	84.3	77.3	1.86	84.6	79.7	1.19	36.0
アツサム	88.1	83.1	1.33	88.1	85.0	0.95	28.6

特許出願人

東洋パルプ株式会社

代理人 尾股行雄

同 荒木友之助